

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11038633 A**

(43) Date of publication of application: **12 . 02 . 99**

(51) Int. Cl

**G03F 7/11**

**B41N 1/14**

**G03F 7/004**

(21) Application number: **09196062**

(22) Date of filing: **22 . 07 . 97**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KUNIDA KAZUTO  
AONO TOSHIKI**

**(54) NEGATIVE TYPE IMAGE RECORDING MATERIAL**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image recording material having high sensitivity, excellent in stability during storage and not requiring heating after exposure by laminating a layer contg. an inorg. laminar compd. on the surface of a photosensitive layer.

**SOLUTION:** A layer contg. at least an inorg. laminar compd. is laminated on a layer of a photo-/thermopolymerizable compsn. contg. at least a compd. having a radical polymerizable ethylenically

unsatd. bond, a polymn. initiator capable of generating radicals by interaction with an IR absorber and the IR absorber to dispose an overcoat layer on the surface of the photosensitive layer. In the overcoat layer, the inorg. laminar compd. itself piles up in layers, becomes an assembly, forms a kind of inorg. film and blocks the penetration of oxygen. Since a chain reaction called radical polymn. ensuring a sufficiently rapid reaction even at room temp. is carried out, heating is not required after exposure with laser light.

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-38633

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/11	5 0 1	G 0 3 F 7/11 5 0 1
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平9-196062

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青野 俊明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ネガ型画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに、感度が高く、保存時の安定性に優れ、露光後の加熱処理の必要のないネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 少なくとも成分として、i) ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物、ii) 赤外線吸収剤との相互作用によりラジカルを発生しうる重合開始剤、iii) 赤外線吸収剤を含有する光/熱重合性組成物のA層に少なくともiv) 無機質の層状化合物を含有するB層を積層することを特徴とするネガ型画像記録材料である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも下記成分i)からiii)を含有する光/熱重合性組成物のA層に少なくともiv)を含有するB層を積層することを特徴とするネガ型画像記録材料。

i) ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物

ii) 赤外線吸収剤との相互作用によりラジカルを発生しうる重合開始剤

iii) 赤外線吸収剤

iv) 無機質の層状化合物

【請求項2】 前記B層に含有される無機質の層状化合物のアスペクト比が20以上であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型画像記録材料。

【請求項3】 前記B層に含有される無機質の層状化合物のアスペクト比が100以上であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型画像記録材料。

【請求項4】 前記B層に含有される無機質の層状化合物のアスペクト比が200以上であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型画像記録材料。

【請求項5】 前記B層に含有される無機質の層状化合物が雲母であることを特徴とする請求項1から4までのいずれか一項に記載のネガ型画像記録材料。

【請求項6】 前記B層に含有される無機質の層状化合物が膨潤性のフッ素系合成雲母であることを特徴とする請求項1から5までのいずれか一項に記載のネガ型画像記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はネガ型画像記録材料に関する。さらに詳しくは、平版印刷用版材として使用できるネガ型画像記録材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用い直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用版材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できる。また、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料としては、特開平7-20629号公報に記載されている、オニウム塩、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、及び赤外線吸収剤より成る記録材料がある。また、特開平7-271029号公報には、ハロア

ルキル置換されたs-トリアジン、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、及び赤外線吸収剤より成る記録材料が記載されている。しかしながら、これらの画像記録材料を用いた版材では、ノボラック樹脂等の縮重合反応の遅さから、多くは未だ実用の感度に達していず、また、達していても高温高湿条件下で保存した後、感度の変動しやすく、更に露光後の加熱処理が必要であるなど、実用上、種々の問題があった。

【0003】一方、ラジカル付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物と光重合開始剤と更に必要に応じて適当な皮膜形成能を有する結合剤及び熱重合禁止剤を混和させた感光性組成物を用いて、写真的手法により画像の複製を行なう方法は、従来より知られるところであり、例えば、米国特許第2,927,022号、同第2,902,356号あるいは同第3,870,524号等にその例が見られる。これらの米国特許に記載されているように、この種の感光性組成物は光照射により光重合を起こし、硬化し不溶化することから、該感光性組成物を適当な皮膜となし、所望の陰画像を通して光照射を行ない、適当な溶媒により未露光部のみを除去する（以下、単に現像と呼ぶ）ことにより所望の光重合性組成物の硬化画像を形成することができる。このタイプの感光性組成物は、ラジカル連鎖反応を利用するものであるため、室温でも十分に硬化が進行し、印刷版等を作製するために使用されるものとして極めて有用である。

【0004】しかし、ラジカル付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物のみでは実用上十分な感光性がないため、従来、感光性を高めるために光重合開始剤を添加することが提唱されている。かかる光重合開始剤としてはベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラーケトン、アントラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン等が用いられてきた。しかしながら、これらの光重合開始剤を用いた場合でも、赤外線レーザに対しての光重合性組成物の硬化の感応度がほとんどないか、かなり低いので画像形成における像露光に長時間を要した。このため細密な画像の場合には、操作にわずかな振動があると良好な画質の画像が再現されず、さらに露光の光源のエネルギー放射量を増大しなければならないためにそれに伴う多大な発熱の放射を考慮する必要があった。

【0005】そこで、硬化の感応度を高めるため、ラジカル付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物と赤外線吸収剤と熱重合開始剤とで皮膜形成する感光性組成物が提案されているが、ラジカル反応は空気中の酸素により阻害され、硬化が十分に進行しないという問題があった。そのため、従来は酸素遮断のために感光層の表面にポリビニルアルコール等の樹脂からなるオーバーコート層が設けられている。これらポリビニルアルコール等の樹脂はその結晶構造により酸素遮断能を発揮す

るものである。しかしながら、赤外線レーザーのエネルギーは、赤外線吸収剤によって熱に変換されるため、赤外線レーザー照射時にはかなりの発熱を伴い、この熱でポリビニルアルコール等の樹脂の結晶構造が変化して酸素遮断能が低下するという問題があった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに、感度が高く、保存時の安定性に優れ、露光後の加熱処理の必要のないネガ型画像記録材料を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、感光層の表面に特定の無機質の層状化合物を含有する層を積層することにより、ラジカル重合反応を阻害する空気中の酸素の影響を大幅に低減することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、少なくとも下記成分i)からiii)を含有する光/熱重合性組成物のA層に少なくともiv)を含有するB層を積層することによって特徴とするネガ型画像記録材料である。

- i) ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物
- ii) 赤外線吸収剤との相互作用によりラジカルを発生しうる重合開始剤
- iii) 赤外線吸収剤
- iv) 無機質の層状化合物

【0009】本発明の光/熱重合性組成物においては、照射された赤外線レーザー等のエネルギーが赤外線吸収剤によって熱に変換され、重合開始剤がその熱エネルギーを受け取る等の赤外線吸収剤との相互作用によりラジカルを発生する。このラジカルがラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物をラジカル重合させて硬化が進行する。ここで、実用的な感度が得られる程に硬化を進行させるためにはラジカル重合を阻害する空気中の酸素の影響を大幅に低減する必要がある。

【0010】本発明は、感光層の表面に特定の無機質の層状化合物を含有する層を積層したオーバーコート層を設けて、酸素を遮断することで十分に硬化を進行させ高感度を達成するものであるが、オーバーコート層において、この特定の無機質の層状化合物自身が層状に積み重なって集合体となり、一種の無機質の膜を形成し、酸素の浸透を大幅に低減するものと考えられる。

【0011】従って、本発明によれば、ラジカル重合反応を阻害する空気中の酸素の影響を大幅に低減することができる。また、別の効果として空気中の水分の浸透も防ぐことができ、感材の保存安定性を向上すること

ができる。さらに、本発明では室温でも十分に反応の速いラジカル重合という連鎖反応を用いていることからレーザー露光後に反応促進のための加熱処理を行う必要が無い。

#### 【0012】

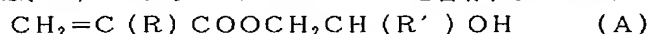
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のA層には、少なくとも前記成分i)からiii)が含有されている。本発明に使用される成分i)の付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、上記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

【0013】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0014】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリ

ルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス-〔p-(アクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等がある。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0015】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレ



(ただし、RおよびR'はHあるいはCH<sub>3</sub>を示す。)

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。本発明において、これらのモノマーはプレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態で使用しうる。

【0017】また、これらの使用量は、光/熱重合性組成物のA層の全成分に対して5~70重量%(以下%と略称する。)、好ましくは10~55%である。70%より多い場合には塗膜形成不良(べとつき)となり、また、5%より少ない場合には硬化不良となるため好ましくない。

ート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

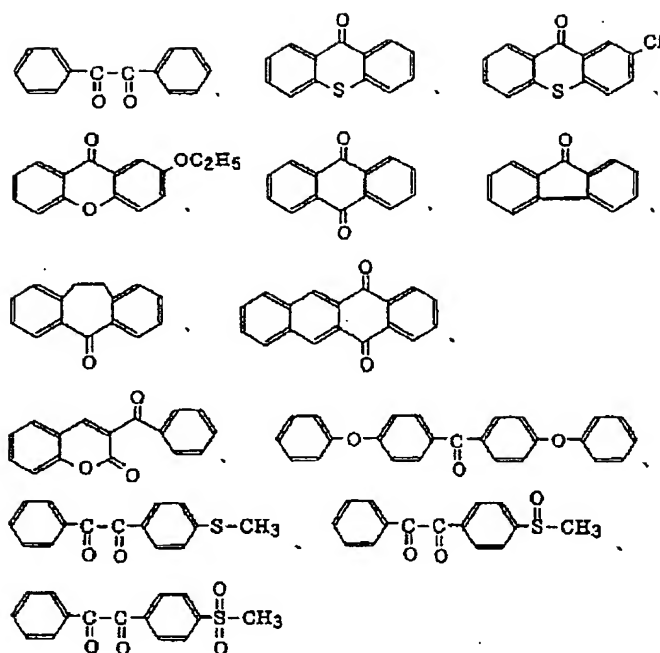
【0016】その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加した1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。

【0018】本発明に使用される成分ii)の赤外線吸収剤との相互作用によりラジカルを発生しうる重合開始剤としては、赤外線吸収剤の存在下に赤外線放射を契機としてラジカルを発生する重合開始剤であれば特に制限はなく、従来公知の熱重合開始剤や光重合開始剤を用いることができる。好ましい光重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)芳香族オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ボレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)メタロセン化合物、(j)活性エステル化合物、(k)炭素ハロゲン結合を有する化合物、(l)アゾ化合物等が挙げることができる。成分ii)の一例である(a)芳香族ケトン類の好ましい例としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. FOUASSIER J. F. RABEK (1993)、p77~117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物、例えば

【0019】

【化1】



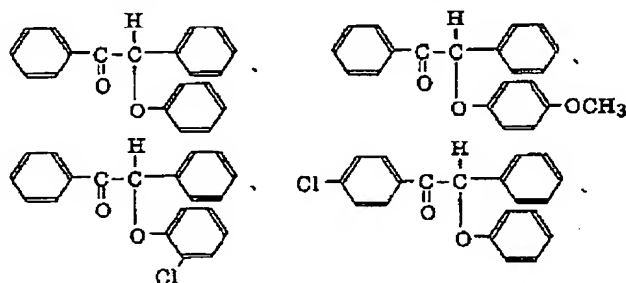


【0022】等が挙げられる。より好ましい(a)芳香族ケトン類の例としては、特公昭47-6416号に記載の $\alpha$ -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-39

81号に記載のベンゾインエーテル化合物、例えば

【0023】

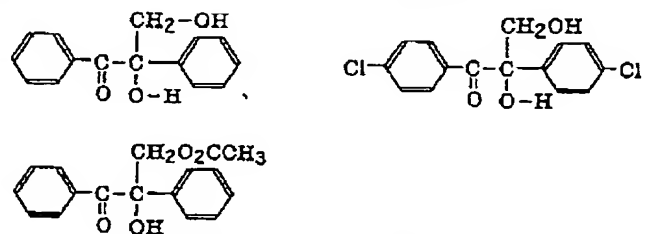
【化4】



【0024】特公昭47-22326号に記載の $\alpha$ -置換ベンゾイン化合物、例えば

【0025】

【化5】

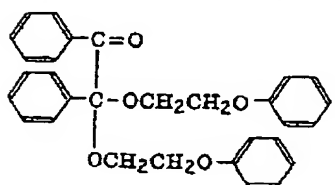
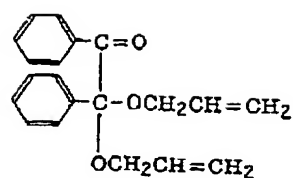
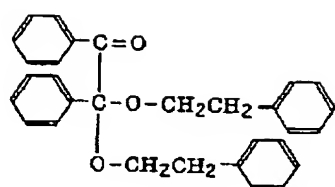


【0026】特公昭47-23664号に記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号に記載のアロイルロスホン酸エステル、特公昭60-26483号に記

載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば

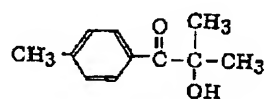
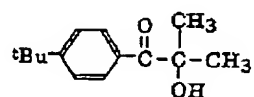
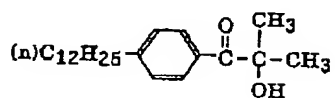
【0027】

【化6】



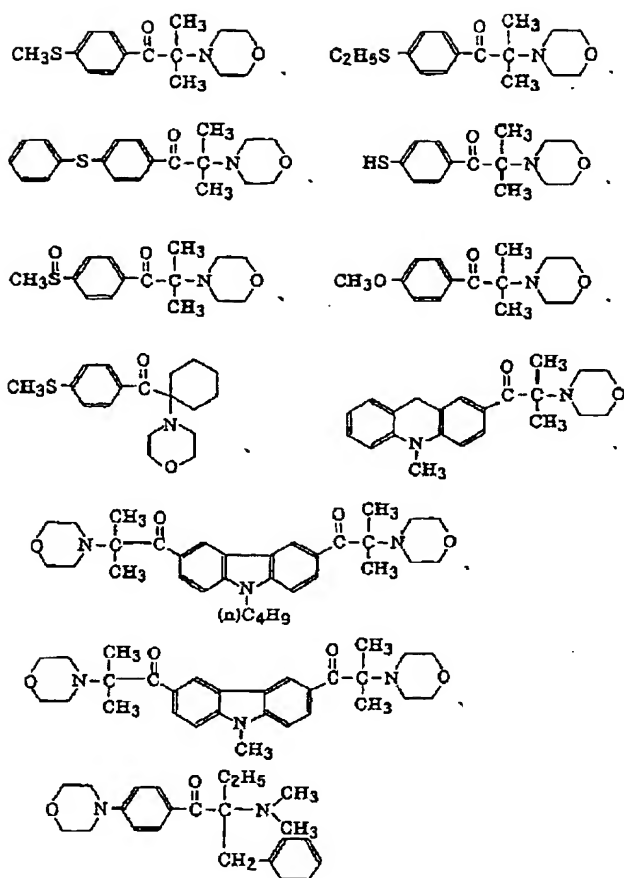
【0028】特公昭60-26403号、特開昭62-81345号等に記載のベンゾインエーテル類、例えば、

【0029】  
【化7】



【0030】特公平1-34242号、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号等に記載のα-アミノベンゾフェノン類、例えば

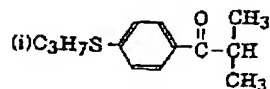
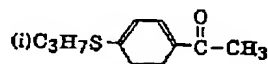
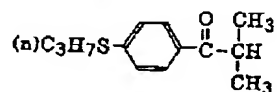
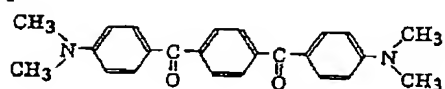
【0031】  
【化8】



【0032】特開平2-211452号に記載のp-ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、例えば

【0033】

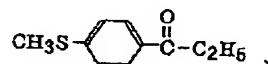
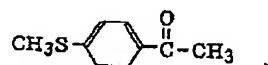
【化9】



【0034】特開昭61-194062号に記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、

【0035】

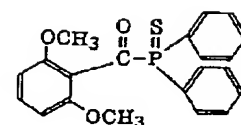
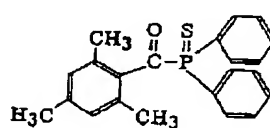
【化10】



【0036】特公平2-9597号に記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、

【0037】

【化11】

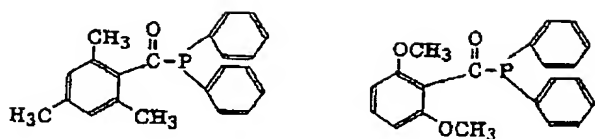


【0038】特公平2-9596号に記載のアシルホス

フィン、例えば、

【0039】

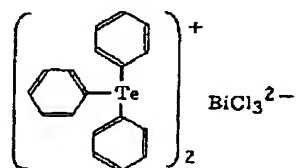
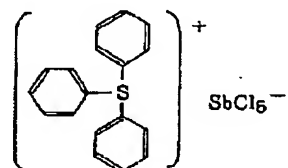
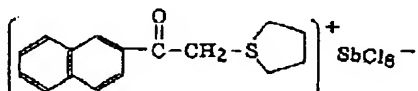
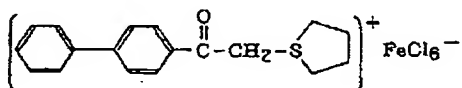
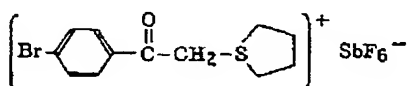
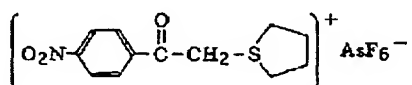
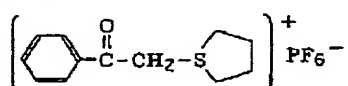
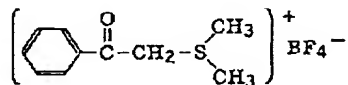
【化12】



【0040】特公昭63-61950号に記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号に記載のクマリン類等を挙げることができる。また、成分 ii) の別の例である (b) 芳香族オニウム塩としては、周期律表の第 V、VI および VII 族の元素、具体的には N、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、または I の芳香族オニウム塩が含まれる。このような芳香族オニウム塩の例としては、特公昭52-14277号、特公昭52-14278号、特公昭52-14279号等に示されている化合物を挙げることができる。具体的には、

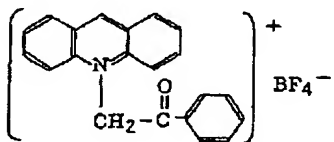
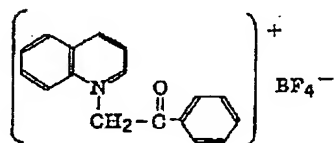
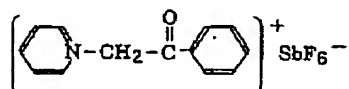
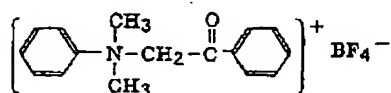
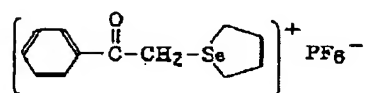
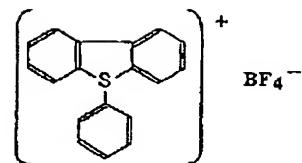
【0041】

【化13】



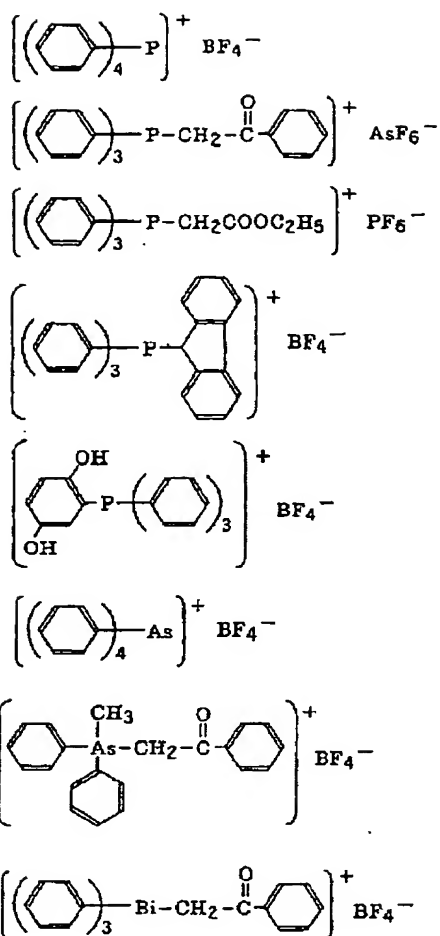
【0042】

【化14】



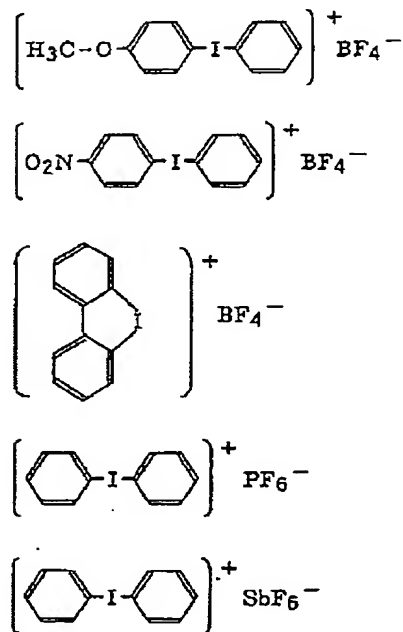
【0043】

【化15】



【0044】

【化16】



【0045】をあげることができる。

【0046】本発明に使用される成分 ii)の他の例である(c)「有機過氧化物」としては分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1,1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、パラメタンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、ジターシャリブチルパーオキサイド、ターシャリブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス(ターシャリブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-キサンイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタトルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリブチルパーオキシアセテート、ターシャリブチルパーオキシビバレート、ターシャリブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリブチルパーオキシラウレート、ターシャリカーボネート、3,3',4,4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート)等がある。

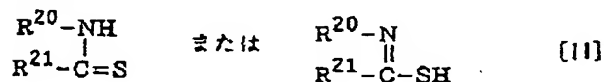
【0047】これらの中で、3,3',4,4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ- (t-アミルパーオキシ

シカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ- (ト-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ- (ト-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' - テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-ト-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

【0048】本発明で使用する成分 ii) としての (d) チオ化合物は、下記一般式 [II] で示される。

【0049】

【化17】

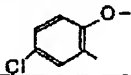


【0050】(ここで、 $R^{20}$  はアルキル基、アリール基または置換アリール基を示し、 $R^{21}$  は水素原子またはアルキル基を示す。また、 $R^{20}$  と  $R^{21}$  は、互いに結合して酸素、硫黄および窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 [II] における  $R^{20}$  のアルキル基としては炭素原子数1~4個のものが好ましい。また  $R^{21}$  のアリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6~10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 $R^{21}$  は、好ましくは炭素原子数1~4個のアルキル基である。一般式 [II] で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0051】

【表1】

No.	$R^{20}$	$R^{21}$
1	H	H
2	H	CH <sub>3</sub>
3	CH <sub>3</sub>	H
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub>
8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
11	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
13	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
14	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15	$-(CH_2)_2-$	
16	$-(CH_2)_2-S-$	
17	$-CH(CH_3)-CH_2-S-$	
18	$-CH_2-CH(CH_3)-S-$	
19	$-C(CH_3)_2-CH_2-S-$	
20	$-CH_2-C(CH_3)_2-S-$	
21	$-(CH_2)_2-O-$	
22	$-CH(CH_3)-CH_2-O-$	
23	$-C(CH_3)_2-CH_2-O-$	
24	$-CH=CH-N(CH_3)-$	
25	$-(CH_2)_3-S-$	
26	$-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-$	
27	$-(CH_2)_3-O-$	
28	$-(CH_2)_5-$	
29	$-C_6H_4-O-$	
30	$-N=C(SCH_3)-S-$	
31	$-C_6H_4-NH-$	
32		

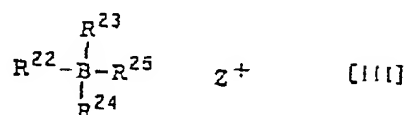
【0052】本発明に使用される成分 ii) の他の例である (e) ヘキサアリールビイミダゾールとしては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号に記載のロフィンダイマー類、例えば2, 2' - ビス (o-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ブromoフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, p-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, o'-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o-トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0053】本発明で使用する成分 ii) の他の例であ

る(f)ケトオキシムエステルとしては3-ベンゾイロキシミノブタン-2-オン、3-アセトキシミノブタン-2-オン、3-プロピオニロキシミノブタン-2-オン、2-アセトキシミノペンタン-3-オン、2-アセトキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンスルホニロキシミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニロキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。本発明における成分 ii)の他の例である(g)ボレート塩の例としては下記一般式(III)で表わされる化合物をあげる事ができる。

【0054】

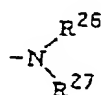
【化18】



【0055】(ここで、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ は互いに同一でも異なってもよく、各々置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアルキニル基、又は置換もしくは非置換の複素環基を示し、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ のうち、少なくとも1つは置換もしくは非置換のアルキル基である。 $Z^+$ はアルカリ金属カチオンまたは第4級アンモニウムカチオンを示す)。上記 $R^{22} \sim R^{25}$ のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1~18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば-C1、-Brなど)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくはフェニル基)、ヒドロキシ基、

【0056】

【化19】

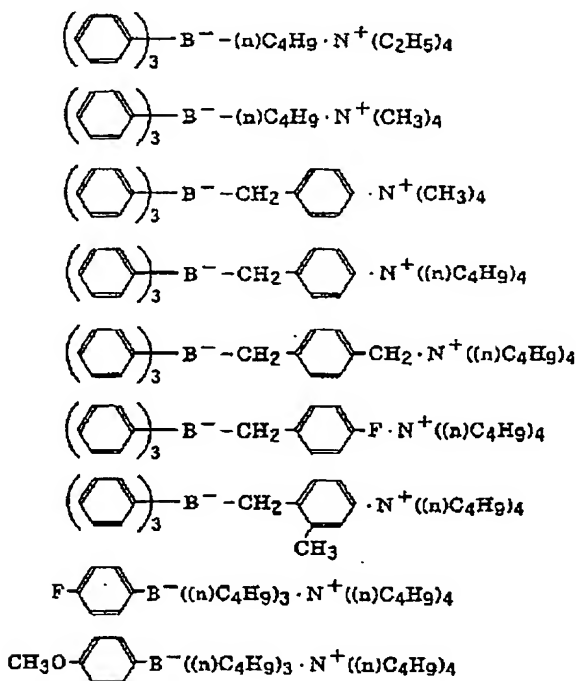


【0057】(ここで $R^{26}$ 、 $R^{27}$ は独立して水素原子、炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す。)、 $-COOR^{28}$ (ここで $R^{28}$ は水素原子、炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す。)、 $-OCOR^{29}$ 又は $-OR^{30}$ (ここで $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す。)を置換基として有するものが含まれる。上記 $R^{22} \sim R^{25}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1~3

環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1~14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $R^{22} \sim R^{25}$ のアルケニル基としては、炭素数2~18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $R^{22} \sim R^{25}$ のアルキニル基としては、炭素数2~28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $R^{22} \sim R^{25}$ の複素環基としてはN、SおよびOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5~7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(III)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物および以下に示すものが挙げられる。

【0058】

【化20】



【0059】本発明の成分 ii)の他の例である(h)アジニウム塩化合物の例としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号ならびに特公昭46-42363号に記載のN-O結合を有する化合物群をあげることができる。

【0060】成分 ii)の他の例である(i)メタロセン

化合物の例としては、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-4705号等に記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1-304453号、特開平1-152109号に記載の鉄-アレーン錯体をあげることができる。

【0061】上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム

ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(メチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチルピロイル-アミノ)フェニル]チタン、

【0062】ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルプロピオニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル-(2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ペンチル-(2, 2-ジメチルブタノイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル)-(2, 2-ジメチルブタノイル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチルブチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-

3-(N-メチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、

【0063】ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルシクロヘキシルカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルイソブチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(2, 2, 5, 5-テトラメチル-1, 2, 5-アザジシロリジニ-1-イル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(オクチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(4-トリルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(4-ドデシルフェニルスルホニルアミド)フェニル]チタン、

【0064】ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(4-(1-ベンチルヘプチル)フェニルスルホニルアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(エチルスルホニルアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(4-ブromoフェニル)-スルホニルアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(2-ナフチルスルホニルアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(ヘキサデシルスルホニルアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチル-(4-ドデシルフェニル)スルホニルアミド)フェニル]チタン、

【0065】ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-メチル-4-(1-ベンチルヘプチル)フェニル)スルホニルアミド)]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-トリル)-スルホニルアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(ピロリジン-2, 5-ジオニ-1-イル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(3, 4-ジメチル-3-ピロリジン-2, 5-ジオニ-1-イル)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(フタルイミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-イソブトキシカルボニルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(エトキシ

【0071】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(4-トルイルメチル)-(4-トルイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチルベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-トルイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-トルイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2, 4-ジメチルペンチル)-2, 2-ジメチルブタノイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(2, 4-ジメチル

【0077】ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-イソシアナトフェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-トリルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル-(4-

トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル- (2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、

【0078】ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3-フェニルプロパノイル)-2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルメチル- (2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル- (2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル- (2-クロロメチル-2-メチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(ブチルチオカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(フェニルチオカルボニルアミノ) フェニル] チタン、

【0079】ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-イソシアナトフェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル- (4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル- (4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル- (4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル- (4-トリルスルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル- (2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-(3-フェニルプロパノイル)-2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、

【0080】ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルメチル- (2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-イソブチル- (2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイル) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル- (2-クロロメチル-2-メチル-3-クロロプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(ブチルチオカルボニルア

ミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(フェニルチオカルボニルアミノ) フェニル] チタン、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-2, 2-ジメチルプロパノイル) アミノ) フェニル] チタン、

【0081】ビス (メチルシクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルアセチルアミノ) フェニル] チタン、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチルプロピオニルアミノ) フェニル] チタン、ビス (トリメチルシリルペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-2, 2-ジメチルプロパノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2-メトキシエチル)-トリメチルシリルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ブチルヘキシルジメチルシリルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-エチル- (1, 1, 2, -トリメチルプロピル) ジメチルシリルアミノ) フェニル] チタン、

【0082】ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(3-エトキシメチル-3-メチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(3-アリルオキシメチル-3-メチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(3-クロロメチル-3-メチル-2-アゼチジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2, 2-ジメチルプロパノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(5, 5-ジメチル-2-ピロリジノニ-1-イル) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(6, 6-ジフェニル-2-ビペリジノニ-1-イル) フェニル] チタン、

【0083】ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-(2, 3-ジヒドロ-1, 2-ベンジソチアゾロ-3-オン (1, 1-ジオキシド)-2-イル) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル- (4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(N-ヘキシル- (2-クロロベンゾ

イル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-イソプロピル- (4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (4-メチルフェニルメチル) - (4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (4-メチルフェニルメチル) - (2-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、

【0084】ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ブチル- (4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-ベンジル-2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (2-エチルヘキシル) - 4-トリル-スルホニル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3-オキサヘプチル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3, 6-ジオキサデシル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3, 6-ジオキサデシル) - 2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3, 7-ジメチル-7-メトキシオクチル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-シクロヘキシルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、等を挙げることができる。

【0085】ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (2-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (4-クロロベンゾイル) アミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3, 6-ジオキサデシル) - 2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N- (3, 7-ジメチル-7-メトキシオクチル) ベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス [2, 6-ジフルオロ-3- (N-シクロヘキシルベンゾイルアミノ) フェニル] チタン、等を挙げることができる。

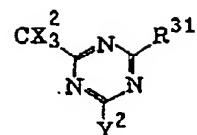
【0086】成分 ii) の他の例である (j) 活性エステル化合物の例としては特公昭62-6223号に記載のイミズスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号に記載の活性スルホネート類をあげることができる。

【0087】成分 ii) の一例である (k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物の好ましい例としては、下記一般式 [IV] から [X] のものを挙げることができる。

【0088】

【化21】

一般式 [IV]



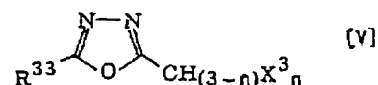
[IV]

【0089】(式中、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を表わす。Y<sup>2</sup>は-CX<sup>2</sup>、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>32</sup>-NR<sup>32</sup>、-OR<sup>32</sup>を表わす。ここでR<sup>32</sup>はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。またR<sup>31</sup>は-CX<sup>2</sup>、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基、を表わす。) で表わされる化合物。

【0090】

【化22】

一般式 [V]



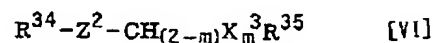
[V]

【0091】(ただし、R<sup>33</sup>は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、X<sup>2</sup>はハロゲン原子であり、nは1~3の整数である。) で表わされる化合物。

【0092】

【化23】

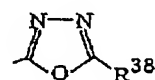
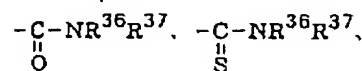
一般式 [VI]



【0093】(ただし、R<sup>34</sup>は、アリール基又は置換アリール基であり、R<sup>35</sup>は

【0094】

【化24】

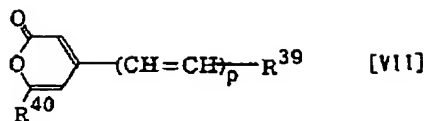


【0095】又はハロゲンであり、Z<sup>2</sup>は-C(=O)-、-C(=S)-又は-SO<sub>2</sub>-であり、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、R<sup>38</sup>は一般式 [IV] 中のR<sup>32</sup>と同じであり、X<sup>3</sup>はハロゲン原子であり、mは1又は2である。) で表わされる化合物。

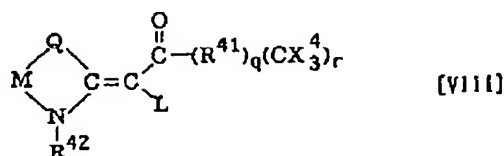
【0096】

【化25】

一般式【VII】



一般式【VIII】

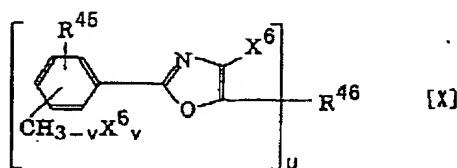


【0099】(ただし、Lは水素原子又は式： $\text{CO}-\text{(R}^{41})_q\text{(CX}_3^4\text{)}_r$ の置換基であり、Qはイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1, 2-イレン基、1, 2-フェニレン基又はN-R基であり、Mは置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1, 2-アリーレン基であり、R<sup>42</sup>はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R<sup>41</sup>は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、X<sup>4</sup>は塩素、臭素またはヨウ素原子であり、q=0及びr=1であるか又はq=1及びr=1又は2である。)で表わされる、トリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

【0100】

【化27】

一般式【X】



【0103】(ただし、X<sup>6</sup>はハロゲン原子であり、vは1~3の整数であり、uは1~4の整数であり、R<sup>45</sup>は水素原子又は $\text{CH}_3\text{-}_v\text{X}_6\text{}_v$ 基であり、R<sup>46</sup>はu価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)で表わされる、2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

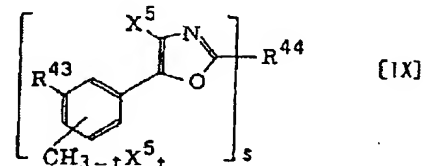
【0104】このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、たとえば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969)記載の化合物、たとえば、2-フェニル4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,

【0097】ただし、式中、R<sup>39</sup>は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、R<sup>40</sup>は炭素原子1~3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、pは1、2又は3である。

【0098】

【化26】

一般式【IX】



【0101】(ただし、X<sup>5</sup>はハロゲン原子であり、tは1~3の整数であり、sは1~4の整数であり、R<sup>43</sup>は水素原子又は $\text{CH}_3\text{-}_t\text{X}_5\text{}_t$ 基であり、R<sup>44</sup>はs価の置換されていてもよい不飽和有機基である)で表わされる、4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

【0102】

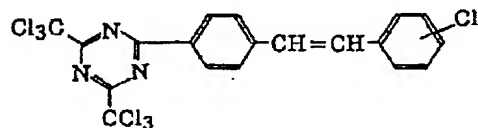
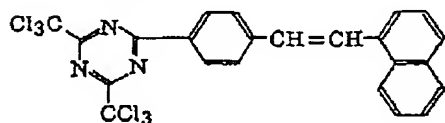
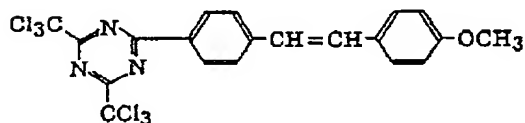
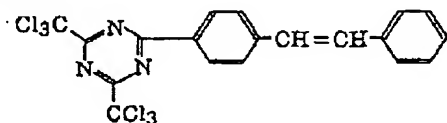
【化28】

4, 6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α, α, β-トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書に記載の化合物、たとえば、2-スチルル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチルル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチルル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチルル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号に記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-

トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書に記載の化合物、たとえば、

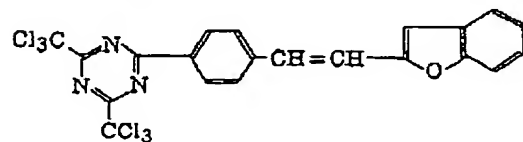
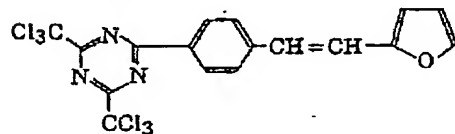
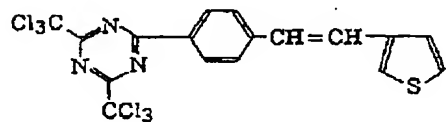
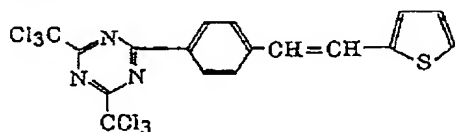
【0105】

【化29】



【0106】

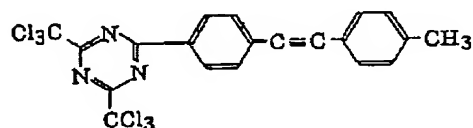
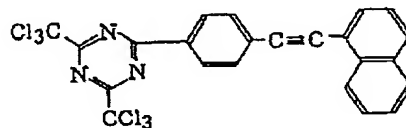
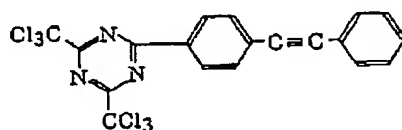
【化30】



【0107】等を挙げることができる。また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527(1964)に記載の化合物、たとえば2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリブス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリブス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。さらに特開昭62-58241号に記載の化合物、たとえば、

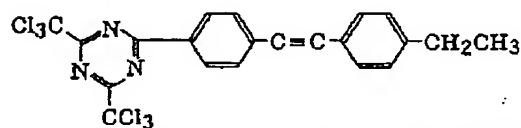
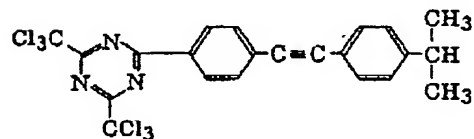
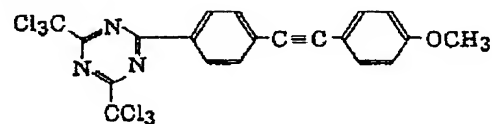
【0108】

【化31】



【0109】

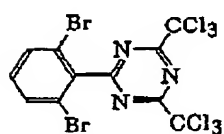
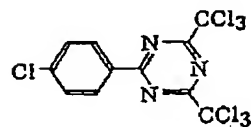
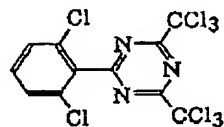
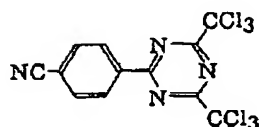
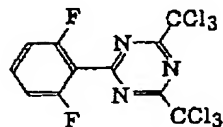
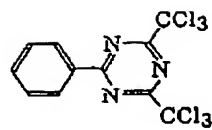
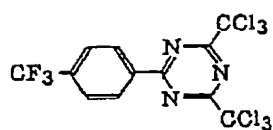
【化32】



【0110】等を挙げることができる。更に特開平5-281728号に記載の化合物、例えば、

【0111】

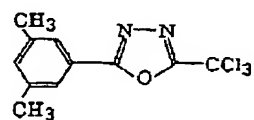
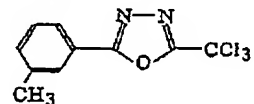
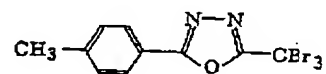
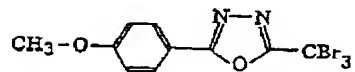
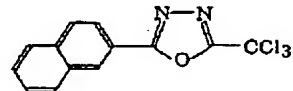
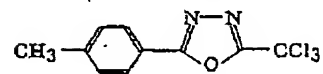
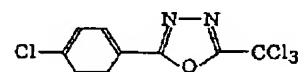
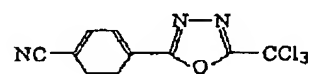
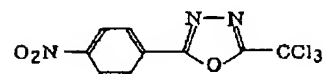
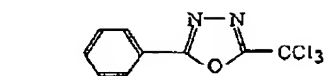
【化33】



【0112】等を挙げることができる。あるいはさらに M. P. Hutt、E. F. Elslager および L. M. Herbel 著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻 (No. 3)、第511頁以降 (1970年) に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群

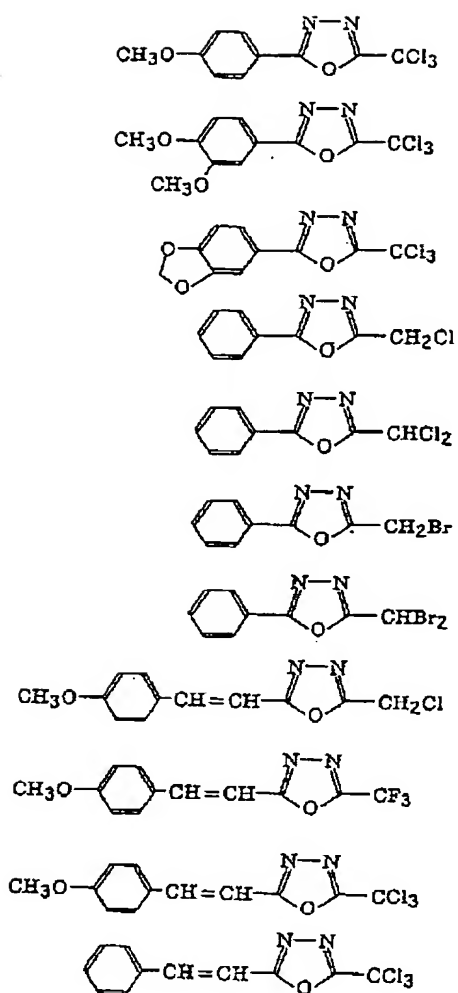
【0113】

【化34】



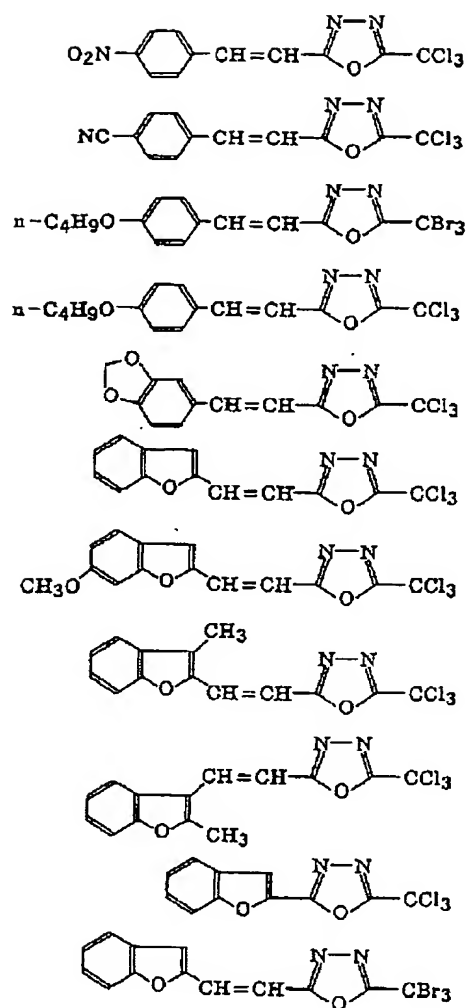
【0114】

【化35】



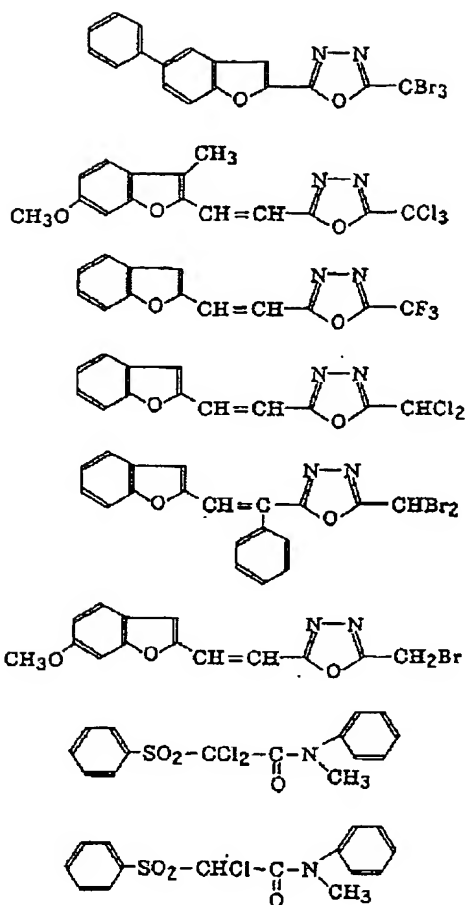
【0115】

【化36】



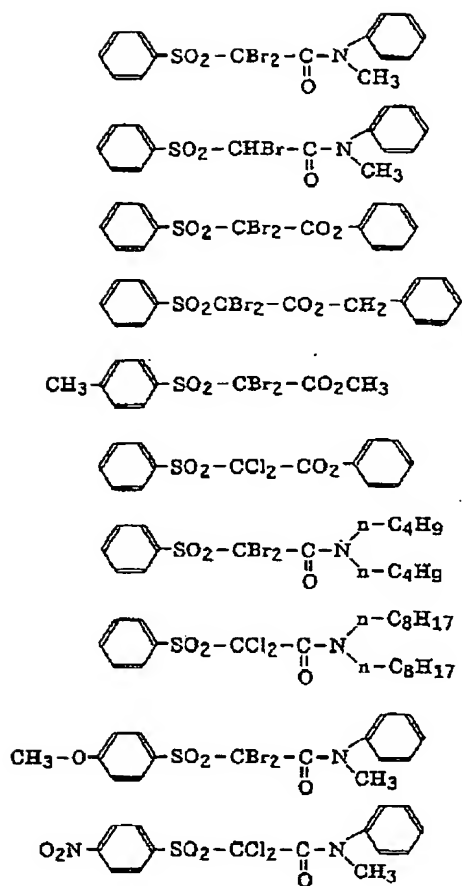
【0116】

【化37】



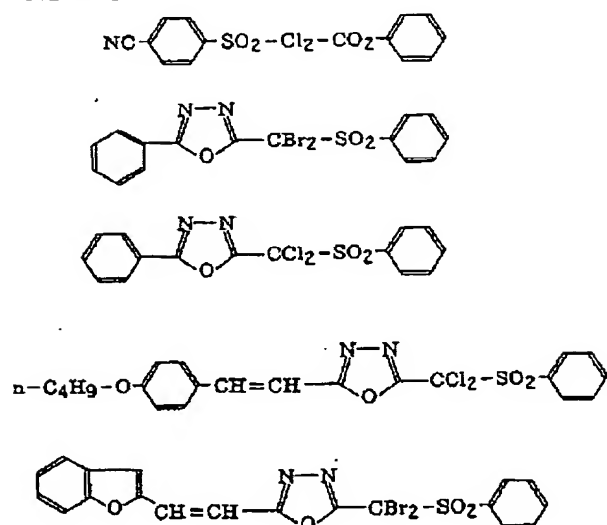
【0117】

【化38】



【0118】

【化39】

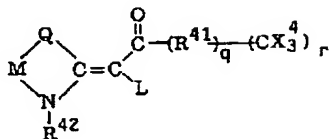


【0119】あるいは、ドイツ特許第2641100号に記載されているような化合物、例えば、4-(4-メトキシスチリル)-6-(3,3,3-トリクロロプロペニル)-2-ピロンおよび4-(3,4,5-トリメトキシスチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピ

ロン、あるいはドイツ特許第3333450号に記載されている化合物、例えば、

【0120】

【化40】



【0121】式中、 $R^{41}$ はベンゼン環を、 $R^{42}$ はアルキル基、アラルキル基またはアルコシアルキル基を表す。

【0122】

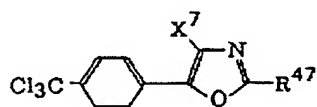
【表2】

	$R^{42}$	M	L	q	$(CX^4)_r$
1	$C_2H_5$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CCl_3$
2	$CH_2C_6H_5$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CCl_3$
3	$C_2H_5$	1,2-フェニレン	H	1	3- $CCl_3$
4	$C_2H_5$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CF_3$
5	$C_2H_5$	5- $CH_3$ -1,2フェニレン	H	0	$CCl_3$
6	$CH_2C_6H_5$	1,2-フェニレン	H	0	$CCl_3$
7	$C_2H_4OCH_3$	1,2-フェニレン	H	1	4- $CCl_3$

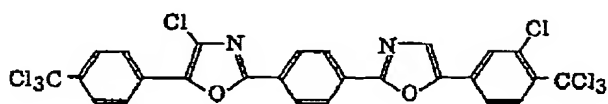
【0123】あるいはドイツ特許第3021590号に記載の化合物群、

【0124】

【化41】

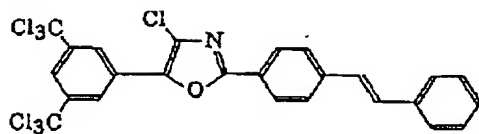


	$R^{47}$	$X^7$
1		Cl
2		Cl
3		Cl



【0125】

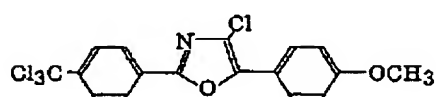
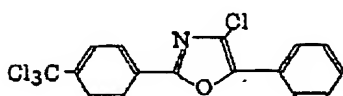
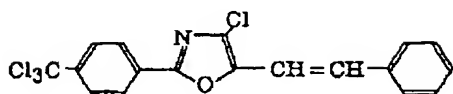
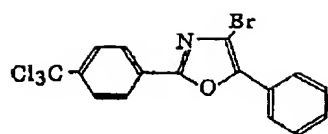
【化42】



【0126】あるいはドイツ特許第3021599号に記載の化合物群例えば、

【0127】

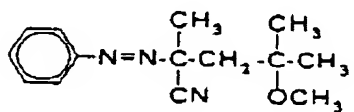
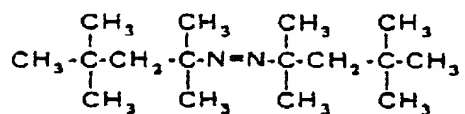
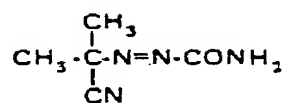
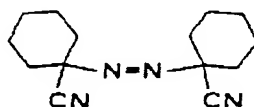
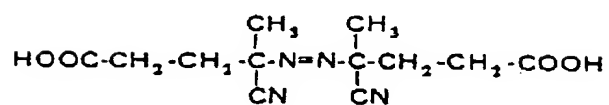
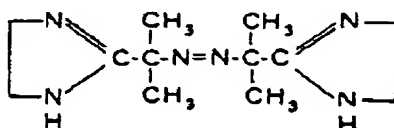
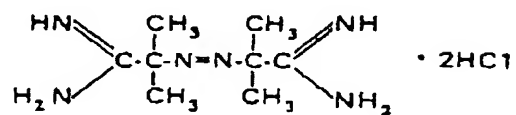
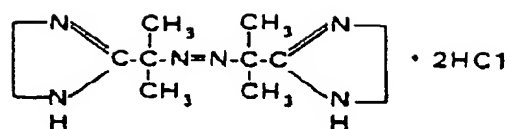
【化43】



【0128】を挙げることができる。成分 ii) の一例である (1) アゾ化合物は、分子内に少なくとも一つの  $\text{N}=\text{N}$  結合を有する化合物であり、具体例としては、一般に熱重合開始剤として市販されている以下の化合物が挙げられる。

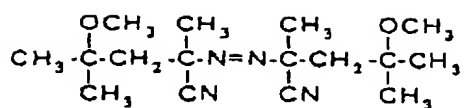
【0129】

【化44】



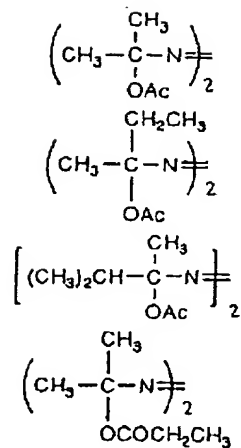
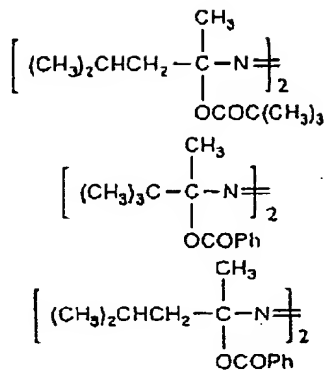
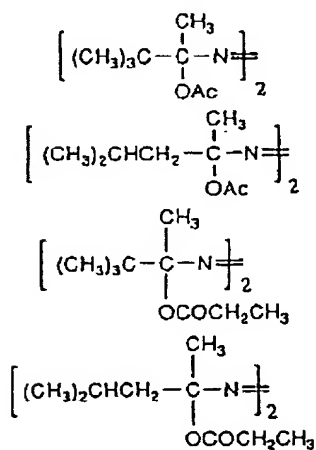
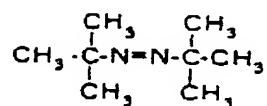
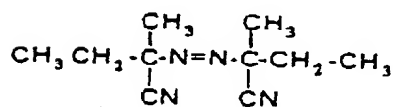
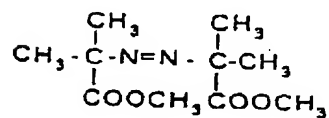
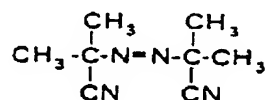
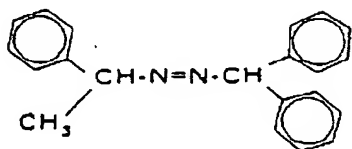
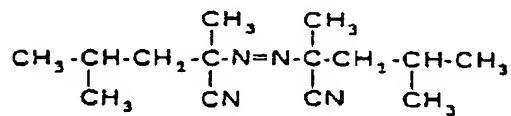
【0130】

【化45】



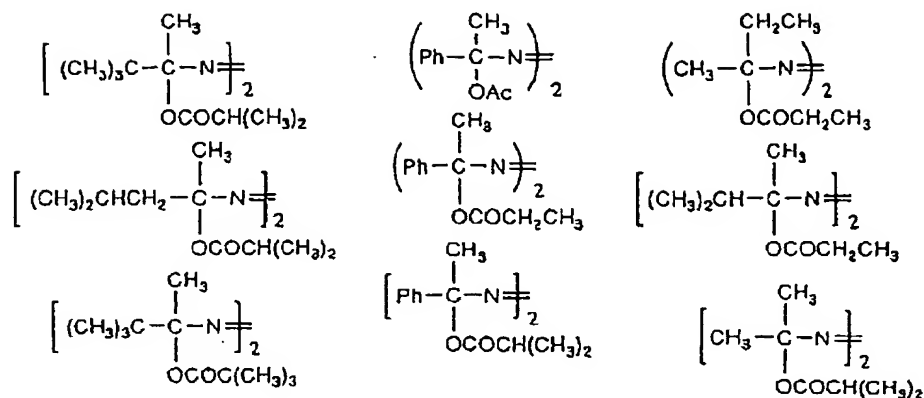
【0131】

【化46】



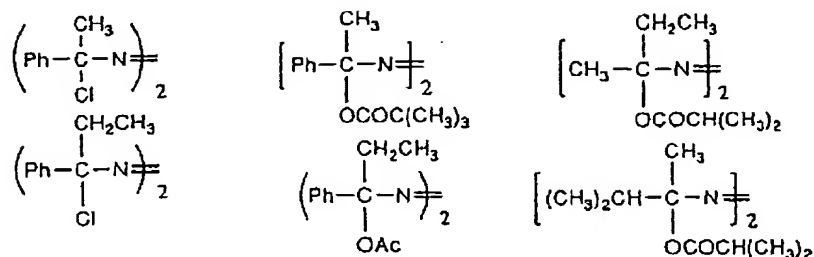
【0132】

【化47】



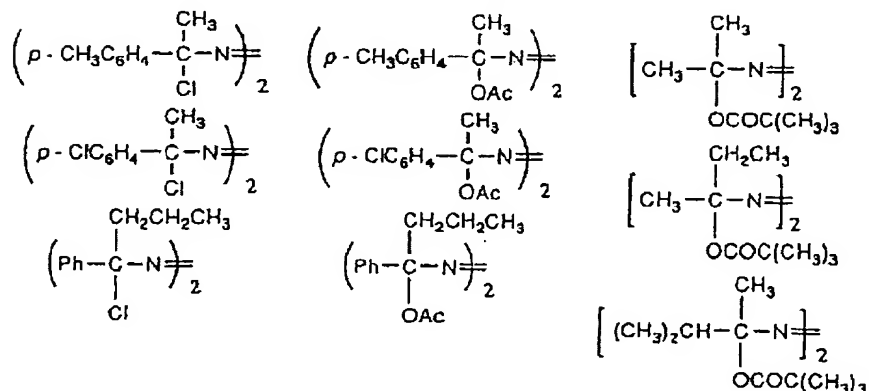
【0133】

【化48】



【0134】

【化49】



【0135】本発明における成分 ii) のさらにより好ましい例としては、上述の (b) 芳香族オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(e) ヘキサアリアルビミダゾール化合物、(i) メタロセン化合物、(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(l) アゾ化合物をあげることができ、さらに最も好ましい例としては、(b) 芳香族オニウム塩化合物、(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(l) アゾ化合物をあげることができる。本発明における成分 ii) は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。本発明に使用される成分 ii) は光/熱重合性組成物のA層の全成分に対して0.01~50重量% (以下%と略称する。)、好ましくは0.1~10%である。50%より多い場合には塗膜形成不良 (ひびわれ) となり、また、0.01%より少ない場合には硬化不良となるため好ましくない。

【0136】本発明に使用される成分 iii) の赤外線吸収

剤は、波長700nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料または顔料である。好ましくは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料または顔料である。染料としては、市販の染料および文献〔例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)〕に記載されている如き公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ビリリウム塩、金属チオレート錯体などの染料が挙げられる。

【0137】好ましい染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696

号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0138】また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0139】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0140】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0141】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を

付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0142】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0143】これらの染料もしくは顔料は、光/熱重合性組成物のA層の全成分に対して $0.01\sim 50$ 重量%、好ましくは $0.1\sim 10$ 重量%、染料の場合特に好ましくは $0.5\sim 10$ 重量%、顔料の場合特に好ましくは $1.0\sim 10$ 重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が $0.01$ 重量%未満であると感度が低くなり、また $50$ 重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生し易くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0144】さらに本発明の光/熱重合性組成物のA層には、感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を共増感剤として加えても良い。

【0145】この様な共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号、特開昭51-82102号、特開昭52-134692号、特開昭59-138205、特開昭60-84305号、特開昭62-18537号、特開昭64-33104号、Research Disclosure 33825号に記載の化合物、等があげられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン、等があげられる。

【0146】共増感剤の別の例としてはチオールおよびスルフィド類、例えば、特開昭53-702号、特公昭55-500806号、特開平5-142772号に記載のチオール化合物、特開昭56-75643号に記載

のジスルフィド化合物等があげられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、β-メルカプトナフタレン等があげられる。

【0147】また別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号に記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号記載の水素供与体、特願平5-91089号に記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)、特願平5-32147号に記載のリチ化合物(ジエチルホスファイト等)、特願平6-191605号に記載のSi-H、Ge-H化合物等があげられる。

【0148】本発明におけるA層中の成分ii)、iii)の量はそれぞれ、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と必要に応じて添加されるバインダーとしての線状有機高分子重合体との合計に対して0.01~60wt%、より好ましくは、1~30wt%の範囲である。本発明に使用される成分ii)と成分iii)の比は成分ii)1重量部に対し、成分iii)を0.01~50重量部使用するのが適当であり、更に好ましくは0.02~20重量部、最も好ましくは0.05~10重量部である。

【0149】上記共増感剤を使用する場合には、成分i)1重量部に対して、0.01~50重量部使用するのが適当であり、より好ましくは0.02~20重量部、最も好ましくは0.05~10重量部である。

【0150】本発明の光重合性組成物には、バインダーとしての線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している線状有機高分子重合体である限り、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体が選択される。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、現像剤として水、弱アルカリ水或いは有機溶剤のいずれが使用されるかに応じて適宜選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。

【0151】この様な線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース

誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。

【0152】この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ポリアミドや2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体はA層全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は3/7~5/5である。

【0153】また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-グレートール、ピロガロール、tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等があげられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、A層全組成物の約0.5%~約10%が好ましい。さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。染料及び顔料の添加量は全組成物の約0.5%~約5%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他の公知の添加剤を加えてもよい。

【0154】本発明の光重合性組成物は、通常支持体上に塗布して使用される。支持体上に塗布して使用する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで、使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プ

ロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロビレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2〜50重量%が適当である。その被覆量は乾燥後の重量で約0.1 g/m<sup>2</sup>〜約10 g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.5〜5 g/m<sup>2</sup>である。

【0155】上記支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。該寸度的に安定な板状物としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などのような金属の板、さらに、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどがあげられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0156】また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。さらに、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号の記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは砒酸、スルフ

ァミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0157】また米国特許第3,658,662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。更に、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインと、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

【0158】また、特開昭55-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。

【0159】これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる光/熱重合性組成物A層の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0160】本発明の平版印刷版用原版は、上記の光/熱重合性組成物からなるA層上に少なくとも前記成分iv)を含有するB層を、オーバーコート層として積層したものである。本発明の平版印刷版用原版の最上層として配置されるオーバーコート層は、感光層を構成する化合物及び活性光線の露光により感光層中に生じた化合物への外気からの影響を阻害するために設けられる。このため、空气中に存在する酸素、水蒸気やその他の低分子化合物のいずれに対しても透過性の低いものであることが好ましい。即ち、オーバーコート層は、感光層中で生じる反応を阻害する空气中に存在する水、塩基、酸、酸素等の化合物の感光層への混入を防止でき、且つ、露光後の非画像部に残存するオーバーコート層が容易に除去し得るものであることが好ましい。

【0161】特に、平版印刷版用原版に適するオーバーコート層の特性としては、露光に用いる活性光線、一般的には赤外レーザー光の透過を阻害せず、ガス透過性が低いフィルム若しくは被膜を形成することができ、且つ、感光層との密着性に優れるものである。本発明者らは鋭意検討の結果、以下に述べる物性を有する無機質の層状化合物を好適なバインダーとともに用いることにより、優れた性能を示すオーバーコート層が得られることを見いだした。

【0162】本発明で使用する成分iv)の無機質の層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、一般式A(B, C)<sub>2-5</sub>D<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH, F, O)<sub>2</sub>〔ただし、AはK, Na, Caの何れか、B及びCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, M

g, Vの何れかであり、DはSi又はAlである。)で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、一般式 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0163】上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及びNaテトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na又はLiテニオライト( $\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト( $\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

【0164】本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。即ち、この膨潤性合成雲母や、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘度鉱物類等は、10~15Å程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘度鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイト及び膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明において有用であり、特に膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

【0165】本発明で使用する無機質の層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

【0166】本発明で使用する無機質の層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3~20μm、好ましくは0.5~10μm、特に好ましくは1~5μmである。また、該粒子の平均の厚さは、0.1μm以下、好ましくは、0.05μm以下、特に好ましくは、0.01μm以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代

表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1~50nm、面サイズが1~20μm程度である。

【0167】このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子をオーバーコート層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによるオーバーコート層の劣化を防止し、高温条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版用原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

【0168】無機質の層状化合物のオーバーコート層B層に含有される量は、オーバーコート層B層に使用されるバインダーの量に対し、重量比で5/1~1/100であることが好ましい。無機質の層状化合物の量が重量比較例で1/100未満であると、無機質の層状化合物を添加する効果がなく、5/1を越えると、塗膜にひび割れが生じる虞れがある。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これらの無機質の層状化合物の合計の量が上記の重量比であることが好ましい。

【0169】本発明のオーバーコート層B層に用いられるバインダーとしては、無機質の層状化合物の分散性が良好であり、感光層に密着する均一な被膜を形成し得るものであれば、特に制限はなく、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分鹸化物、エチレン-ビニルアルコール共重合体、水溶性セルロース誘導体、ゼラチン、デンプン誘導体、アラビアゴム等の水溶性ポリマーや、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、セロハン等の水不溶性ポリマー等が挙げられる。これらは、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。

【0170】これらのうち、非画像部に残存するオーバーコート層の除去の容易性及び被膜形成時のハンドリング性の観点から、水溶性ポリマーが好ましく、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性アクリル樹脂、ゼラチン、アラビアゴム等が好適であり、なかでも、水を溶媒として塗布可能であり、且つ、印刷時における湿し水により容易に除去されるという観点から、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、アラビアゴム等がさらに好ましい。

【0171】本発明に係るオーバーコート層B層に用い得るポリビニルアルコールは、必要な水溶性を有する実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するかぎり、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を含有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例

としては、71~100%加水分解され、重合度が300~2400の範囲のものが挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8 等が挙げられる。上記の共重合体としては、88~100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテート又はプロピオネート、ポリビニルホルマール及びポリビニルアセタール及びそれらの共重合体が挙げられる。

【0172】次に、オーバーコート層B層に用いる無機質層状化合物の一般的な分散方法の例について述べる。まず、水100重量部に先に無機質層状化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性の層状化合物を5~10重量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグライNDERミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。上記の方法で分散した無機質層状化合物の5~10重量%の分散物は高粘度あるいはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。この分散物を用いてオーバーコート層塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、バインダー溶液と配合して調製するのが好ましい。

【0173】このオーバーコート層塗布液には、塗布性を向上させるための界面活性剤や被膜の物性改良のための水溶性の可塑剤などの公知の添加剤を加えることができる。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーを加えることもできる。さらに、この塗布液には、感光層であるA層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

【0174】このように調製されたオーバーコート層塗布液を、支持体上に備えられた感光層の上に塗布し、乾燥してオーバーコート層B層を形成する。塗布溶剤はバインダーとの関連において適宜選択することができるが、水溶性ポリマーを用いる場合には、蒸留水、精製水を用いることが好ましい。オーバーコート層は、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により感光層上に塗布される。オーバーコート層塗布量としては、乾燥後の

塗布量で、0.5~10g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、1~5g/m<sup>2</sup>の範囲であることがさらに好ましい。

【0175】本発明に係るオーバーコート層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号又は特開昭55-49729号に記載されている方法を適用することができる。

【0176】本発明に係るオーバーコート層B層は感光層と良好な接着性を有し、優れた酸素および水分遮断性を有するものであり、且つ、感光層に書き込みを行う活性光線に対して透明、即ち、書き込みの機能を阻害しない特性を有する。

【0177】以上のようにして、本発明の画像記録材料を用いた平板印刷用版材を作製することができる。この平板印刷用版材は、波長700nmから1200nmの赤外線、好ましくは波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーにより画像露光される。

【0178】本発明の光重合性組成物を用いた感光材料は、画像露光したのち、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性組成物を平版印刷版の作製に使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液があげられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミン又はジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。該アルカリ剤は、濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3,375,171号および同第3,615,480号に記載されているものを挙げることができる。更に、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も優れている。

【0179】また、本発明のネガ型画像記録材料は、サーマルヘッドプリンターを用いても画像形成することができる。サーマルヘッドによる加熱印字に用いる場合には、感光層A層に赤外線吸収剤を、特に添加する必要はない。

【0180】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0181】(実施例1~4)厚さ0.30mmのアルミ

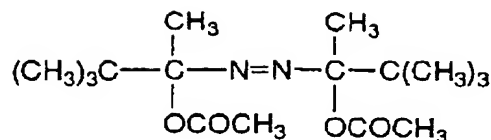
ニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを $V_A = 12$ 、7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、 $0.6\mu$  ( $R_a$ 表示)であった。引き続いて30%の硫酸水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20%硫酸水溶液中、電流密度2A/ $\text{dm}^2$ において陽極酸化皮膜の量が2.7g/ $\text{m}^2$ になるように2分間陽極酸化処理した。

【0182】このように処理されたアルミニウム板上に、成分ii)として下記構造の重合開始剤X-1~X-4をそれぞれ含有する下記組成からなるA層塗布液-1からA層塗布液-4を乾燥塗布重量が1.4g/ $\text{m}^2$ となるように塗布し、80℃で2分間乾燥させ感光層A-1からA-4を形成させた。

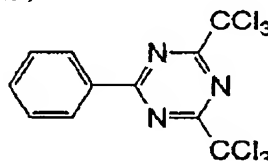
【0183】

【化50】

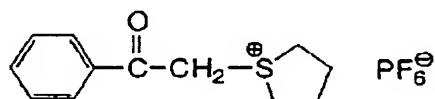
(X-1)



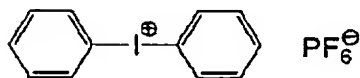
(X-2)



(X-3)



(X-4)



【0184】

〔A層塗布液-1から4の組成〕

成分i) ペンタエリスリトールテトラアクリレート	2.0g
アリルメタアクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比75/25)	2.0g
成分ii) 重合開始剤	0.6g
成分iii) 赤外線吸収剤「NK-3508」 (日本感光色素研究所社製)	0.6g
メチルエチルケトン	20g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20g

【0185】この感光層A-1からA-4上に下記組成からなるB層塗布液を乾燥塗布重量が1g/ $\text{m}^2$ となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させてB層を形成し、記録材料P-1からP-4を得た。

【0186】〔B層塗布液の組成〕

(1) 雲母分散液の調整

水184gに合成雲母(「ソマシフME-100」:コープケミカル社製、アスペクト比:1000以上)の16gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レー

ザ散乱法)3 $\mu\text{m}$ になる迄分散し、雲母分散液を得た。

(2) B層塗布液の調整

調整済の雲母分散液6gに水100gを加え、ポリビニルアルコール(「PVA-124」:クラレ社製)8重量%水溶液12gを加えよく攪拌した後、2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ2重量%液を10g加え、B層塗布液を得た。

【0187】(比較例1~4)オーバーコート層としてB層を設けない以外は、実施例1~4とそれぞれ全く同

様にして、記録材料A-1～A-4を得た。

【0188】(比較例5～8) B層塗布液に雲母分散液6gを添加しなかった以外は、実施例1～4とそれぞれと全く同様にして、記録材料Q-1～Q-4を得た。

【0189】実施例1～4および比較例1～8の記録材料について、以下の試験を行った。得られた記録材料を、波長1064nmの赤外線を発する固体レーザーのYAGレーザー(出力500mW)で露光した。露光後、富士フイルム社製現像液「DP-4(1:8)」、リンス液「FR-3(1:7)」を仕込んだ自動現像機を通し

て処理した。その際、画像形成した版面上の最低露光エネルギーを感度とし、作製直後および強制経時条件(50℃、湿度75%RH)下で3日間保存後の感度を測定した。測定結果を表3に示す。なお、感度は、印刷版としての強度を確保できるまでに硬化を進めるのに必要なエネルギーで表示した。数値が小さい方が感度が高いことを表す。

【0190】

【表3】

実施例 No.	記録材料 No.	成分 ii)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		
			作製直後	湿度75% 温度50℃	3日後
実施例1	P-1	X-1	300	305	
2	P-2	X-2	270	275	
3	P-3	X-3	290	295	
4	P-4	X-4	290	298	
比較例1	A-1	X-1	画像なし	画像なし	
2	A-2	X-2	"	"	
3	A-3	X-3	"	"	
4	A-4	X-4	"	"	
5	Q-1	X-1	600	"	
6	Q-2	X-2	550	"	
7	Q-3	X-3	510	"	
8	Q-4	X-4	510	"	

【0191】(実施例5～8) 実施例1～4と同様に処理されたアルミニウム板上に、成分ii)として前記重合開始剤X-1～X-4をそれぞれ含有する下記組成からなるA層塗布液-5からA層塗布液-8を乾燥塗布重量

が1.7g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、80℃で2分間乾燥させ感光層A-5からA-8を形成させた。

【0192】

〔A層塗布液-5から8の組成〕

成分i) ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2.0g

ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 2.0g

(共重合モル比70/30)

成分ii) 重合開始剤 0.6g

成分iii) 赤外線吸収剤「NK-2014」 0.6g

(日本感光色素研究所社製)

メチルエチルケトン 20g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20g

【0193】この感光層A-5からA-8上に前記B層塗布液を乾燥塗布重量が1g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させてB層を形成し、記録材料P-5からP-8を得た。

【0194】(比較例9～12) オーバーコート層としてB層を設けない以外は、実施例5～8とそれぞれ全く同様にして、記録材料A-5～A-8を得た。

【0195】(比較例13～16) B層塗布液に雲母分散液6gを添加しなかった以外は、実施例5～8とそれぞれと全く同様にして、記録材料Q-5～Q-8を得た。

【0196】実施例5～8および比較例9～16の記録

材料について、以下の試験を行った。得られた記録材料を、波長840nmの赤外線を発する半導体レーザー(出力500mW)で露光した。露光後、富士フイルム社製現像液「DP-4(1:8)」、リンス液「FR-3(1:7)」を仕込んだ自動現像機を通して処理した。その際、画像形成した版面上の最低露光エネルギーを感度とし、作製直後および強制経時条件(50℃、湿度75%RH)下で3日間保存後の感度を測定した。測定結果を表4に示す。

【0197】

【表4】

実施例 No.	記録材料 No.	成分 ii)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	
			露光直後	湿度75% 温度50℃ 3日後
実施例 5	P-5	X-1	280	285
6	P-6	X-2	260	262
7	P-7	X-3	265	270
8	P-8	X-4	265	270
比較例 9	A-5	X-1	画像なし	画像なし
10	A-6	X-2	"	"
11	A-7	X-3	"	"
12	A-8	X-4	"	"
13	Q-5	X-1	550	"
14	Q-6	X-2	500	"
15	Q-7	X-3	500	"
16	Q-8	X-4	500	"

【0198】上記表3、表4の結果より明らかなように、本発明の記録材料は、それぞれ1064nm、840nmと波長の異なる赤外線レーザーにより、露光後の加熱なしでも、いずれも高感度でネガ画像を形成できることが分かる。一方、保護層を形成しなかった比較例1～4および9～12の記録材料は空気中の酸素の影響を受けて画像形成されないことが分かる。また、本発明に係る無機質の層状化合物を含有するオーバーコート層を設けた場合には、比較例5～8および13～16のように無機質の層状化合物を含有しないオーバーコート層を設けた場合に比較して、経時変化を起こすことなく保存

安定性に優れていることが分かる。

【0199】

【発明の効果】本発明によれば、ラジカル重合反応を阻害する空気中の酸素の影響を大幅に低減することができ、実用的な感度が得られる程に硬化を進行させることができる。また、別の効果として空気中の水分の浸透も防ぐことができ、感材の保存安定性を向上することができる。さらに、本発明では室温でも十分に反応の速いラジカル重合という連鎖反応を用いていることからレーザー露光後に反応促進のための加熱処理を行う必要が無い。